

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2005年2月24日 (24.02.2005)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2005/016845 A1

(51)国際特許分類: C04B 35/468, H01B 3/12, H01G 4/12

(21)国際出願番号: PCT/JP2004/011550

(22)国際出願日: 2004年8月11日 (11.08.2004)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ: 特願2003-293474 2003年8月14日 (14.08.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): ローム株式会社 (ROHM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町21番地 Kyoto (JP).

(72)発明者: および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 古賀明宏 (KOGA,

Akihiro) [JP/JP]; 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町21番地 ローム株式会社内 Kyoto (JP). 富永幸夫 (TOMINAGA, Yukio) [JP/JP]; 〒8248555 福岡県行橋市大字稻童字畠ヶ田837-1 ローム福岡株式会社内 Fukuoka (JP). 高橋哲弘 (TAKAHASHI, Tetsuhiro) [JP/JP]; 〒6158585 京都府京都市右京区西院溝崎町21番地 ローム株式会社内 Kyoto (JP).

(74)代理人: 吉田稔, 外 (YOSHIDA, Minoru et al.); 〒5430014 大阪府大阪市天王寺区玉造元町2番32-1301 Osaka (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

(続葉有)

(54)Title: DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION, MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR, AND ELECTRONIC COMPONENT

(54)発明の名称: 誘電体磁器組成物、積層型セラミックコンデンサ、および電子部品

|          | MnO   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO+Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO   | CaO   | SrO   | SiO <sub>2</sub> | GeO <sub>2</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----------|-------|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| A 実施例 1  | 0.500 | 0.600                          | 1.100                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 2  | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 3  | 2.000 | 0.600                          | 2.600                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 4  | 3.900 | 0.600                          | 4.500                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 5  | 1.000 | 0.050                          | 1.025                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 6  | 1.000 | 0.450                          | 1.000                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 7  | 1.000 | 1.000                          | 2.000                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 8  | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.250                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 9  | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 10 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 1.500                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 11 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.500                         | 0.125                          | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 12 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.125                         | 0.500                          | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 13 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | -                             | 0.625                          | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 14 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 0.600 | -     | -     | 0.600            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 15 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 1.000 | -     | -     | 1.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 16 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 2.500 | -     | -     | 2.500            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 17 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 6.000 | -     | -     | 6.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 18 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | -     | 2.000 | -     | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 19 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | -     | -     | 2.000 | -                | 2.000            | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 20 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 1.000 | 1.000 | -     | -                | 2.000            | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| A 実施例 21 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 1.000 | -     | 1.000 | 2.000            | -                | 0.025                         | 0.500                          | -                             |

A...EXAMPLE

(57)Abstract: A dielectric porcelain composition containing 100 parts by mole of BaTiO<sub>3</sub>, x<sub>1</sub> parts by mole of MnO, x<sub>2</sub> parts by mole of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x<sub>3</sub> parts by mole of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x<sub>4</sub> parts by mole of an oxide selected from a group consisting of BaO, CaO and SrO, and x<sub>5</sub> parts by mole of SiO<sub>2</sub> and/or GeO<sub>2</sub> where 0.5≤x<sub>1</sub>≤4.5, 0.05≤x<sub>2</sub>≤1.0, x<sub>1</sub>+x<sub>2</sub>≤4.55, 0.25≤x<sub>3</sub>≤1.5, 0.5≤x<sub>4</sub>≤6 and 0.5≤x<sub>5</sub>≤6. The multilayer ceramic capacitor has a multilayer structure of a ceramic dielectric body composed of such a composition, and an electrode composed of Ni or an Ni alloy.(57)要約: 本発明の誘電体磁器組成物は、BaTiO<sub>3</sub>を100モル部、MnOをx<sub>1</sub>モル部、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をx<sub>2</sub>モル部、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および/またはHo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をx<sub>3</sub>モル部、BaO、CaO、SrOからなる群より選択される酸化物をx<sub>4</sub>モル部、SiO<sub>2</sub>および/またはGeO<sub>2</sub>をx<sub>5</sub>モル部含み、0.5≤x<sub>1</sub>≤4.5、0.05≤x<sub>2</sub>≤1.0、x<sub>1</sub>+x<sub>2</sub>≤4.55、0.25≤x<sub>3</sub>≤1.5、0.5≤x<sub>4</sub>≤6、および0.5≤x<sub>5</sub>≤6を満たす。本発明の積層型セラミックコンデンサは、このような組成物により構成されるセラミック誘電体と、NiまたはNi合金により構成される電極とからなる、積層構造を有する。

WO 2005/016845 A1



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 誘電体磁器組成物、積層型セラミックコンデンサ、および電子部品

## 技術分野

[0001] 本発明は、コンデンサの誘電体材料として利用することのできる誘電体磁器組成物、積層型セラミックコンデンサ、および誘電体材料よりなる部位を有する電子部品に関する。

## 背景技術

[0002] チタン酸バリウム( $BaTiO_3$ )などチタン酸塩を主成分とする磁器組成物が電極間誘電体材料として用いられている積層型セラミックコンデンサは、小型で大容量を得やすく、高周波帯域における電気的特性がよく、耐熱性に優れ、量産しやすい、などの特長を有し、近年の産業用や民生用の電子機器には欠かせない部品である。

[0003] このような積層型セラミックコンデンサの製造においては、例えば、まず、 $BaTiO_3$ 系の磁器組成物の原料粉末に、有機バインダ、可塑剤、溶剤、分散剤等を添加してこれらを混連し、スラリーを調製する。次に、ドクターブレード法等により、スラリーから磁器組成物のグリーンシートを作製する。次に、内部電極形成用の金属粉末を含む導電ペーストをグリーンシート表面に印刷する。このようにして導電ペーストが表面に印刷された複数のグリーンシートを、導電ペーストとグリーンシートとが交互に位置するように積層した状態で、圧着する。次に、この積層体を所定の焼成温度にて焼成して一体化させる(焼成工程)。焼成工程では、各グリーンシート中の磁器組成物が焼結してセラミック誘電体層が形成され、各導電ペースト中の金属粉末が焼結して内部電極が形成される。次に、焼成後の積層体の所定表面に、各々が所定の一組の内部電極と導通する一対の外部電極が形成される。

[0004]  $BaTiO_3$ 系磁器組成物が上述の焼成工程にて適切に焼結して積層型セラミックコンデンサにおいて良好な誘電特性を発揮するためには、当該磁器組成物は、焼成工程において1150～1350℃程度の高温で焼成される必要がある。一方、内部電極を構成するための金属材料は、焼成工程の焼成温度より融点が高く、磁器組成物と同じ焼成温度で焼成でき、しかも高温を経る焼成工程において実質的には酸化され

ない必要がある。このような要求を満たす金属材料としては、Pdや、Pt、これらの合金が知られている。しかしながら、これら金属材料は、高価であるので、好ましくない。これら金属材料を内部電極材料として採用する場合、積層型セラミックコンデンサの容量を増大すべく積層数を増加するほど、当該積層型セラミックコンデンサの製造コストに占める電極材料コストの割合は増大してしまう。

[0005] そのため、比較的に安価で、比抵抗が小さく、 $\text{BaTiO}_3$ 系磁器組成物の焼結温度より高い融点を有し、且つ、当該磁器組成物と同じ温度で焼成することが可能なNiおよびNi合金を、内部電極材料として用いることの検討が進められてきた。しかしながら、Niは、大気中など酸素を含む雰囲気での高温焼成では酸化されてしまい、電極としての機能を失う場合がある。また、Niの酸化物は、磁器組成物中に溶け込んでコンデンサの性能を劣化させる場合がある。

[0006] Niの酸化を防止すべく、水素を含む還元雰囲気や低酸素雰囲気で焼成工程を実行すると、 $\text{BaTiO}_3$ 系磁器組成物は、還元されてTiの価数が4から3に低下し、その結果、半導体化して絶縁性が低下する傾向がある。また、還元雰囲気や低酸素雰囲気で焼成工程を実行すると、 $\text{BaTiO}_3$ 系磁器組成物において酸素空位が増加し、当該磁器組成物の寿命(絶縁劣化に至るまでの時間)が短くなる傾向がある。

[0007] このため、還元雰囲気での焼成においても絶縁抵抗の低下等の性能劣化の少ない耐還元性の $\text{BaTiO}_3$ 系磁器組成物として、 $\text{BaO}/\text{TiO}_2$ のモル比が1より大きくされた組成物や、Baの一部がCaで置換された組成物が、開発されてきた。このような磁器組成物は、例えば特開昭55-67567号公報に開示されている。

[0008] 一方、電子機器の小型化、多機能化、および高性能化の進展により、電子機器に組み込まれる電子回路を構成するコンデンサについては、小型化および大容量化の要望は増大している。このような要望に対しては、誘電体材料の改良に加えて、電極間誘電体層を薄くして積層数を増すという対策が採られることが多いが、誘電体層の薄層化を適切に実現するためには、誘電体層を構成する磁器組成物が充分に大きな絶縁抵抗を有する必要があり、また、当該磁器組成物の経時的劣化が充分に小さい必要がある。加えて、電子機器の小型化、多機能化、および高機能化に伴い、その電子回路は、高密度化し、機器使用時の発熱により昇温しやすくなるので、当該

電子回路内のコンデンサの誘電体層を構成する磁器組成物については、温度変化に対する特性変化が小さいことが従来以上に厳しく要求される。

[0009] このような性能および信頼性の向上は、耐還元性の $\text{BaTiO}_3$ 系磁器組成物に対しても要求され、当該磁器組成物においては、種々の酸化物の添加による性能向上や信頼性向上が試みられている。そのような磁器組成物は、例えば、下記特許文献1～5に記載されている。

[0010] しかしながら、従来の $\text{BaTiO}_3$ 系磁器組成物においては、充分な耐還元性を確保しつつ、絶縁抵抗の向上と、絶縁抵抗の経時的劣化の抑制と、温度変化に対する静電容量変化の抑制とを、共に充分に実現することが困難である。そのため、内部電極材料としてNiまたはNi合金を採用する積層型セラミックコンデンサにおいては、従来の技術によると、Pd内部電極を有する積層型セラミックコンデンサと同程度の性能またはそれ以上の性能を得ることが、困難なのである。

[0011] 特許文献1:特開昭61-36170号公報  
 特許文献2:特開平6-5460号公報  
 特許文献3:特開平6-342735号公報  
 特許文献4:特開平8-124785号公報  
 特許文献5:特開平9-171937号公報

### 発明の開示

[0012] 本発明は、このような事情の下で考え出されたものであって、還元雰囲気にて焼成しても、高い絶縁抵抗を有し、絶縁抵抗(IR)の経時的劣化の程度が小さく(即ち、IR加速寿命が長く)、且つ、温度変化に対する静電容量変化の小さい、耐還元性の誘電体磁器組成物、当該組成物が電極間誘電体層材料として用いられている積層型セラミックコンデンサ、および、当該組成物よりなる部位を有する電子部品を提供することを、目的とする。

[0013] 本発明の第1の側面によると誘電体磁器組成物が提供される。この誘電体磁器組成物は、 $\text{BaTiO}_3$ を100モル部、 $\text{MnO}$ を $x_1$ モル部、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を $x_2$ モル部、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ および/または $\text{Ho}_2\text{O}_3$ を合計 $x_3$ モル部、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ からなる群より選択される酸化物を合計 $x_4$ モル部、 $\text{SiO}_2$ および/または $\text{GeO}_2$ を合計 $x_5$ モル部含み、 $0.5 \leq x_1 \leq 4.5$ 、 $0$ .

$0.5 \leq x_2 \leq 1.0$ 、 $x_1 + x_2 \leq 4.55$ 、 $0.25 \leq x_3 \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq x_4 \leq 6$ 、および $0.5 \leq x_5 \leq 6$ を満たす。

[0014] 本発明の第1の側面の誘電体磁器組成物は、好ましくは、更に $V_{2-5}$ を0.01—1.0モル部含む。また、本発明の第1の側面の誘電体磁器組成物は、好ましくは、更に $A_{1-2}O_{3-5}$ および／または $B_{2-3}O_3$ を合計0.2—1.0モル部含む。

[0015] 本発明の第2の側面によると、セラミック誘電体と電極とからなる積層構造、を有する積層型セラミックコンデンサが提供される。このコンデンサにおいて、セラミック誘電体は、本発明の第1の側面に関して上述したうちの一の構成を有する誘電体磁器組成物からなる。電極は、Ni、またはNiを含む合金からなる。

[0016] 本発明の第3の側面によると電子部品が提供される。この電子部品は、本発明の第1の側面に関して上述したうちの一の構成を有する誘電体磁器組成物よりなる部位を有する。

[0017] 本発明者らは、上述の課題を達成すべく、 $BaTiO_3$ 系誘電体磁器組成物に関し、その性能を向上させるため主にその組成について種々検討を行った。具体的には、 $BaTiO_3$ を基本材料とし、これに種々の酸化物を添加して磁器組成物を焼成してその性能を調査し、目標とする性能にどれほど近づけることができるかを確認するという作業を繰り返した。添加する成分に関し、それがもたらす作用については、ある程度経験的に知られており、どのような理由によるのかといふことも、種々の説明がこれまでになされているが、現実には、そのもの(磁器組成物またはこれを用いて作製される電子部品)を作製して特性を測定してみなければ、その性能は確認できない。

[0018] そこで、還元雰囲気にて焼成温度1350°C以下で緻密な焼結が可能であり、1kHzにおける誘電率が3000以上の磁器組成物であることを前提とし、絶縁抵抗、耐破壊電圧、IR加速寿命、および静電容量の温度特性(温度変化に対する静電容量変化)にそれぞれ目標値を設定し、含有成分の影響を調査し、目標値を超えることのできる組成の選定を行った。

[0019] まず、耐還元性を向上させる成分である $MnO$ の添加の効果を調べてみると、磁器組成物中の $MnO$ 含有量を増大するほど、磁器組成物の耐還元性は向上する傾向にあるが、温度変化に対する静電容量変化は大きくなる傾向にある。この温度依存

性を小さくすることを目的に例えばMgOを磁器組成物に添加すると、比誘電率の低下を来したり、適切に焼結するための焼成温度が高くなり過ぎたりするなど、不具合が生じやすい。また、 $\text{Li}_2\text{O}$ や $\text{B}_2\text{O}_3$ など焼結助剤を添加すると、焼成温度は低くできるが、焼成中に粒成長が生じ、温度変化に対する静電容量変化は大きくなってしまう。このように、成分の種類やその含有量の影響は、一方の性能が向上すれば他の別の性能が劣化する結果をもたらす場合が多い。

[0020] このような調査から判ったのは、耐還元性を向上させる目的でMnOを添加しその量を増大するとき、同時に適量の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を含有させれば、静電容量の温度依存性を小さくできることである。MnOと $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の複合添加が、何故このような効果をもたらすのか理由は明らかではないが、温度依存性を小さくするために通常利用されるMgOを含有させなくてもよいのである。MgOの添加は焼結に必要な温度を高くするので、焼成温度を低くするには、誘電率を低下させ且つ絶縁抵抗を低下させる傾向のある焼結助剤の量を増さなければならないが、MnOと $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の合計量を調整することにより、特に焼結助剤の量を増すことなく、温度変化に対する静電容量変化の抑制と焼成温度上昇の抑制とが可能であることを見出した。

[0021] そこで、 $\text{BaTiO}_3$ にMnOおよび $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を含有させたものを基本組成とし、更に各性能を向上させるべく添加成分を検討した。その結果、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ および $\text{Ho}_2\text{O}_3$ の希土類元素の添加は、IR加速寿命(信頼性)を向上させることができた。

[0022] しかし、これら希土類元素の酸化物の添加は、緻密な焼結体とするために必要な焼成温度を高くする傾向がある。これに対し、他の性能に多大な影響を与える焼成温度を低下させることのできる焼結助剤を調査した結果、AO(AはBa、Ca、またはSr)と共に $\text{MO}_2$ (MはSiまたはGe)を添加するのが好ましいことが判った。BaO、CaO、およびSrOのいずれか1種または2種以上と、 $\text{SiO}_2$ および $\text{GeO}_2$ のいずれか1種または2種とを混合して用いると、焼成温度低下または焼結体の密度向上について、充分な効果が得られた。これらは、粒界にガラスを形成し、少量で効率よく焼成温度の低下を助ける作用を有する。

[0023] 更に、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を少量含有させると、IR加速寿命が延びたり、焼成温度が低下したりするので、必要に応じて $\text{V}_2\text{O}_5$ を添加するのが望ましいことが明らかになった。また、 $\text{Al}_2$

$O_3$  および  $B_2O_3$  の一方または両方の更なる添加は、焼結温度を低下するのに有効であり、温度特性改善の効果もあるので、これらの成分も添加させてもよい。

[0024] このようにして得られた、絶縁抵抗が大きく、耐破壊電圧が高く、IR加速寿命が長い誘電体磁器組成物を用い、内部電極をNiとし、還元雰囲気で同時焼成して積層磁器チップコンデンサを作製し、その誘電体としての性質を調査した結果、優れた性能を有することが確認された。

[0025] 以上のような検討結果から、目標とした所定の性能が達成できることが明らかになつたので、更に各成分の添加量を具体的に検討し、本発明の第1ー第3の側面に関して上述した構成を有する本発明を完成させたのである。

#### 図面の簡単な説明

[0026] [図1]積層型セラミックコンデンサの断面図である。

[0027] [図2]実施例1ー21の積層型セラミックコンデンサにおける誘電体層を構成する誘電体磁器組成物の組成( $BaTiO_3$ を除く)をまとめた表である。

[0028] [図3]実施例22ー33および比較例1ー8の積層型セラミックコンデンサにおける誘電体層を構成する誘電体磁器組成物の組成( $BaTiO_3$ を除く)をまとめた表である。

[0029] [図4]実施例1ー21の積層型セラミックコンデンサについて実施した性能調査の結果をまとめた表である。

[0030] [図5]実施例22ー33および比較例1ー8の積層型セラミックコンデンサについて実施した性能調査の結果をまとめた表である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0031] 図1は、本発明に係る誘電体磁器組成物を利用して構成された電子部品の一例である積層型セラミックコンデンサ10の断面図である。積層型セラミックコンデンサ10は、誘電体層11、複数の内部電極12、および一対の外部電極13を有する。誘電体層11は、本発明の誘電体磁器組成物からなり、その一部が内部電極12間ごとに介在するように設けられている。所定の一組の内部電極12は一方の外部電極13と電気的に接続し、別の一組の内部電極12は他方の外部電極13と電気的に接続している。内部電極12は、NiまたはNi合金よりなり、外部電極13は、例えばCuまたはCu合金よりなる。

[0032] 本発明の誘電体磁器組成物は、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、および $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を含有する。また、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ および／または $\text{Ho}_2\text{O}_3$ も含有する。また、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ からなる群より選択される酸化物も含有する。更に、 $\text{SiO}_2$ および／または $\text{GeO}_2$ も含有する。

[0033]  $\text{MnO}$ は、本誘電体磁器組成物の耐還元性を向上させるために(即ち、還元雰囲気での焼成による本誘電体磁器組成物の絶縁抵抗の低下を抑制するために)含有される。 $\text{BaTiO}_3$  100モル部に対する $\text{MnO}$ の含有量を $x_1$ モル部とすると、 $0.5 \leq x_1 \leq 4.5$ の範囲で $\text{MnO}$ は含有されている。 $x_1$ が0.5未満であると、絶縁抵抗低下抑制作用を享受できない場合がある。 $x_1$ が4.5を超えると、温度変化に対する静電容量変化(即ち、静電容量の温度依存性)が大きくなり過ぎる傾向がある。

[0034]  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は、耐還元性を向上させるため、且つ、 $\text{MnO}$ との共存下において静電容量温度依存性を小さくするために含有される。 $\text{BaTiO}_3$  100モル部に対する $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の含有量を $x_2$ モル部とすると、 $0.05 \leq x_2 \leq 1.0$ の範囲で $\text{Cr}_2\text{O}_3$ は含有されている。 $x_2$ が0.05未満であると、耐還元性向上や静電容量温度依存性抑制の効果を充分には得られない場合がある。 $x_2$ が1.0を超えると、誘電体磁器組成物を焼結させるのに要する温度が高くなり、Niの融点以下では誘電体磁器組成物が適切に焼結しなくなる場合がある。

[0035] また、 $\text{MnO}$ および $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の合計含有量が過多であると、静電容量温度依存性が本当に大きくなってしまう場合があるので、 $x_1 + x_2$ は4.55以下にする必要がある。

[0036]  $\text{Y}_2\text{O}_3$ および／または $\text{Ho}_2\text{O}_3$ は、IR加速寿命を延ばすために含有される。 $\text{BaTiO}_3$  100モル部に対する $\text{Y}_2\text{O}_3$ および $\text{Ho}_2\text{O}_3$ の合計含有量を $x_3$ モル部とすると、 $0.25 \leq x_3 \leq 1.5$ の範囲でこれらは含有されている。 $x_3$ が0.25未満であると、寿命を延ばす効果を充分には得られない場合がある。 $x_3$ が1.5を超えると、磁器組成物において緻密な焼結体を得るために必要な焼成温度が不当に高くなる場合がある。

[0037]  $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ からなる群より選択される酸化物(AO)と、 $\text{SiO}_2$ および $\text{GeO}_2$ からなる群より選択される酸化物( $\text{MO}_2$ )とを合せて含有させると、磁器組成物の焼結時に粒界にガラスが形成され、緻密な焼結体を得るための焼成温度を低下させて焼結を促進するという焼結助剤の作用が得られる。 $\text{BaTiO}_3$  100モル部に対するAOの合計含有量を $x_4$ モル部とすると、 $0.5 \leq x_4 \leq 6.0$ の範囲でAOは含有されている。 $\text{BaTi}$

$O_3$  100モル部に対する $MO_2$  の合計含有量を $x_5$  モル部とすると、 $0.5 \leq x_5 \leq 6.0$  の範囲で $MO_2$  は含有されている。 $x_4$  または $x_5$  が0.5未満であると、焼結助剤としての充分な効果が得られない場合がある。 $x_4$  または $x_5$  が6.0を超えると、誘電率の低下や、静電容量温度依存性の増大を招来する場合がある。

[0038] 本発明の誘電体磁器組成物には、 $V_2O_5$  を含有させてもよい。 $V_2O_5$  は、IR加速寿命を一層延ばすために含有される。 $V_2O_5$  が含有される場合、 $BaTiO_3$  100モル部に対する $V_2O_5$  の合計含有量を $x_6$  モル部とすると、 $V_2O_5$  含有範囲は $0.01 \leq x_6 \leq 1.0$  である。 $x_6$  が0.25未満であると、 $V_2O_5$  による寿命を延ばす効果を充分には得られない場合がある。 $x_6$  が1.0を超えると、絶縁抵抗の低下や静電容量温度依存性の増大を招来してしまう場合がある。

[0039] 本発明の誘電体磁器組成物には、 $Al_2O_3$  および／または $B_2O_3$  を含有させてもよい。 $Al_2O_3$  および／または $B_2O_3$  は、誘電体磁器組成物の焼結に要する焼成温度を更に低下させ、焼成体を緻密にするために含有される。 $Al_2O_3$  および／または $B_2O_3$  を含有する場合、 $BaTiO_3$  100モル部に対する $Al_2O_3$  および／または $B_2O_3$  の合計含有量を $x_7$  モル部とすると、 $0.2 \leq x_7 \leq 1.0$  の範囲で $Al_2O_3$  および／または $B_2O_3$  は含有される。 $x_7$  が0.5未満であると、 $Al_2O_3$  および／または $B_2O_3$  による効果が充分には得られない場合がある。 $x_7$  が1.0を超えると、静電容量温度依存性の増大を招来する場合がある。

[0040] 本発明の誘電体磁器組成物は、還元雰囲気ないし低酸素雰囲気での例えば1350°C以下の焼成を経る場合において、高い絶縁抵抗および高い耐破壊電圧を有することが可能であり、高温高電圧の加速試験にて充分な寿命を有することが可能であり、且つ、温度変化に対する静電容量変化を小さく設定することが可能である。

[0041] 本発明の誘電体磁器組成物においては、例えば、誘電率を1kHzにて3000以上とし、高電圧(5V/ $\mu$ m)下での容積抵抗積(CR積)を2000Ω·F以上とし、耐破壊電圧を70V/ $\mu$ m以上とし、3V/ $\mu$ mの直流印加による静電容量の低下率を30%以下とし、200°Cで30V/ $\mu$ mの電圧を印加したときの絶縁抵抗が $10^5\Omega$ 以下となるまでの時間(即ちIR加速寿命)を1時間以上とすることができる。

[0042] これとともに、本発明の誘電体磁器組成物によると、静電容量温度依存性について

は、EIA規格のX7R特性(即ち、-55～125°Cにおける静電容量の変化率が基準温度25°Cにおける容量に対し±15%以内)を満たすようにすることができ、且つ、JIS規格のB特性(即ち、-25～85°Cの容量変化が基準温度20°Cでの容量に対し±10%以内)を満たすようにすることができる。

- [0043] これらの性能は、Ni内部電極用の従来の誘電体磁器組成物では得られなかつた性能あり、Pd内部電極用の、酸化性雰囲気にて高温で焼成された誘電体磁器組成物と、同等またはそれ以上の性能である。
- [0044] 積層型セラミックコンデンサ10の製造においては、例えば、まず、主成分であるBa TiO<sub>3</sub>の粉末と、Mn、Cr、Y、Ho、Vなどの酸化物とを、所定の組成となるよう秤量混合して80～1200°Cで1～5時間仮焼する。次に、仮焼後の混合粉体を粉碎する。磁器組成物において優れた誘電特性を得るためにには、平均粒径が0.1 μm以下となるまで粉碎処理を行うのが好ましい。
- [0045] 一方、AO(BaO、CaO、SrO)、MO<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など、酸化物ガラスとなる成分は、高温に加熱溶融した後急冷し、粉碎して酸化物ガラス粉末とする。  
。
- [0046] 次に、上述の仮焼済粉末に、ガラス粉末、有機バインダ、可塑剤、溶剤、分散剤等を添加して、これらを混連し、スラリーを調製する。次に、ドクターブレード法等により、スラリーから所定の厚さのグリーンシートを作製する。次に、内部電極形成用の金属粉末を含む導電ペーストをグリーンシート表面に印刷する。このようにして導電ペーストが表面に印刷された複数のグリーンシートを、導電ペーストとグリーンシートとが交互に位置するように積層した状態で圧着する。次に、この積層体について、バインダ一除去のための前処理加熱、焼結のための1100～1350°Cの高温焼成(焼成工程)、および、所定の酸化雰囲気および高温での再酸化処理を行う。仮に、1350°Cを超える焼成温度で焼成工程を実施すると、NiまたはNi合金は凝集しやすく、島状の形態で焼成されてしまう場合がある。そのため、焼成温度は1350°C以下であるのが好ましい。
- [0047] 次に、積層体の所定箇所に、外部回路への接続用端子である一対の外部電極13を形成する。例えば以上のようにして、積層型磁器コンデンサ10を製造することができます。

きる。

### 実施例および比較例

#### [0048] [積層型セラミックコンデンサの作製]

電極間誘電体層の組成が異なる複数の積層型セラミックコンデンサを、実施例1～33および比較例1～8のコンデンサとして作製した。実施例1～21のコンデンサの電極間誘電体層を構成する誘電体磁器組成物の組成( $\text{BaTiO}_3$ を除く)については、図2の表にまとめ、実施例22～33および比較例1～8のコンデンサの電極間誘電体層を構成する誘電体磁器組成物の組成( $\text{BaTiO}_3$ を除く)については、図3の表にまとめ。図2および図3の表においては、 $\text{BaTiO}_3$  100モル部に対する各酸化物の相対的な物質量を掲げる。

[0049] 実施例1～33および比較例1～8のコンデンサの各々の作製においては、まず、シュウ酸塩共沈法で得られた $\text{BaTiO}_3$ 粉末(平均粒径 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ )と、 $\text{MnO}$ 粉末と、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 粉末と、 $\text{V}_{2}\text{O}_5$ 粉末と、添加する場合には更に $\text{Y}_{2}\text{O}_3$ 粉末および $\text{Ho}_{2}\text{O}_3$ 粉末とを、秤量して混合した後、 $1100^{\circ}\text{C}$ にて7時間、仮焼した。この後、当該混合粉末を、粉碎処理し、平均粒径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の第1の酸化物粉末を得た。

[0050] 焼結助剤の機能を得るための $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ において添加されるものの炭酸塩と、焼結助剤の機能を得るための $\text{SiO}_2$ および／または $\text{Ge}_2\text{O}_3$ と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および／または $\text{B}_2\text{O}_3$ とを、秤量して混合した後、 $1250^{\circ}\text{C}$ にて2時間、仮焼した。この後、当該粉体を、粉碎処理し、平均粒径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の第2の酸化物粉末を得た。

[0051] そして、これらの2種類の酸化物粉末を所定組成で配合することにより、原料粉末を得た。

[0052] 次に、粉末原料1000gに対し、可塑剤および分散剤を含むトルエン・エタノール溶剤を700g加え、ボールミルを用いて2時間分散処理することにより、約200cpsの粘度を有するスラリーを調製した。この後、リップコータ型塗布装置を使用してPETフィルム上にスラリーを塗布することにより、厚さ $2.5\text{ }\mu\text{m}$ のグリーンシートを作製した。

[0053] 次に、 $\text{Ni}$ 粉末を含む導電ペーストをグリーンシート上に印刷することにより、内部電極用パターン(厚さ $1.5\text{ }\mu\text{m}$ )を形成した。このようにして内部電極用パターンが表面に形成された複数のグリーンシートを、その基材であったPETフィルムを剥がした後

、内部電極用パターンとグリーンシートとが交互に位置するように積層(有効積層数350)し、加熱圧着した。

[0054] 次に、この積層体を所定サイズに切断してグリーンチップを得た。この後、グリーンチップについて、窒素ガス中で400°Cにて12時間加熱することにより、脱バインダ処理を行った。次に、グリーンチップについて、加湿した窒素および水素の混合ガス中で1100～1350°Cにて4時間加熱することにより、焼成処理(焼結処理)を行った。本焼成処理では、各グリーンシート中の磁器組成物が焼結して誘電体層が形成され、各導電ペースト中のNi粉末が焼結して内部電極が形成される。また、焼成温度については、グリーンチップないしグリーンシートの種類ごとに予め特定しておいた。具体的には、各グリーンチップのと同一構成の試料について、焼成温度を変えて焼成し、緻密な焼結体となる下限の焼成温度を求めた。

[0055] 次に、焼成処理を経た焼結積層体について、加湿した窒素ガス中で1000°Cにて3時間加熱することにより、アニール処理を行った。

[0056] 次に、得られた焼結積層体の所定端面を研磨した後、Cu粉を含む導電ペーストを当該研磨箇所に塗布した。次に、窒素雰囲気で850°Cにて2時間加熱することにより、当該導電ペーストから外部電極を形成した。以上のようにして、実施例1～33および比較例1～8のコンデンサの各々を作製した。各コンデンサのサイズは、長さ3.1m m、幅1.6mm、厚さ1.6mmで、有効誘電体層の厚さは2.0  $\mu$  m、内部電極の厚さは1.2  $\mu$  mであった。

#### 〔性能調査〕

実施例1～33および比較例1～8コンデンサの各々について、誘電率、誘電損失( $\tan \delta$ )、CR積、耐破壊電圧、静電容量の温度依存性、DC-Bias特性、およびIR加速寿命を調べた。調査結果は、図4および図5の表に掲げる。

[0057] 誘電率および誘電損失( $\tan \delta$ )については、20°Cにおける静電容量と、電極面積と誘電体の厚みから、1Vおよび1.0kHzの条件で値を求めた。

[0058] CR積については、25°Cにて誘電体の厚さ1  $\mu$  mあたり5V印加したときの、絶縁抵抗の1分間値を測定し、その測定値に静電容量を乗じて求めた。CR値は、絶縁抵抗の大小の指標となり、従って耐還元性の指標となる。

[0059] 耐破壊電圧については、コンデンサに印加する電圧を連続的に上昇させ、電流が10mA以上流れた時の電圧を各組成について50ヶのコンデンサにて測定した。コンデンサ毎の50の測定値のうちの中心値を代表値として表に掲げる。

[0060] 静電容量の温度依存性については、EIA規格のX7R特性およびJIS規格のB特性を満足するか否かを調べた。EIA規格のX7R特性については、LCRメータを使用して、側定電圧を1Vとし、-55～125°Cの温度範囲の各所にて静電容量を測定し、容量変化率が基準温度25°Cでの静電容量に対し±15%以内かどうかを調べた。JIS規格のB特性については、LCRメータを使用して、側定電圧を1Vとし、-25～85°Cの温度範囲の各所にて静電容量を測定し、容量変化率が基準温度20°Cでの静電容量に対し±10%以内かどうかを調べた。これらの条件に合格する場合を○とし、合格しない場合を×とする。

[0061] DC-Bias特性については、6VのDC電圧と、1Vrmsおよび1.0kHzのAC電圧とを重畠印加したときの静電容量を測定し、1Vrmsおよび1.0kHzのAC電圧印加時の静電容量に対する低下率として求めた。DC-Bias特性は、絶縁抵抗の経時的劣化の指標となる。

[0062] IR加速寿命については、200°Cにおいて、60V(30V/μm)の直流電圧を印加し、絶縁抵抗が10<sup>5</sup>Ω以下になったときまでの時間を測定し、この測定時間をIR寿命時間とした。IR加速寿命は信頼性の一指標となる。

#### [評価]

図4および図5の表に掲げる調査結果から判るように、BaTiO<sub>3</sub>に適量のMnOとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを含有させ、更にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および/またはHo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加し、BaO、CaO、SrO等とSiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>等とからなるガラス形成物を含む、所定組成とした本発明の誘電体磁器組成物は、誘電体としての性能を低下させることなく、Ni等を電極に用いるのに適し、焼成温度1150～1350°Cにて緻密な焼結体となっている。この誘電体磁器組成物を用いたコンデンサにおいては、その作製過程において還元雰囲気での焼成工程を得ても、いずれも、誘電率は3000を超え、CR積は2000以上あり、耐破壊電圧は80V/μm以上で、静電容量の温度依存性は小さく、IR加速寿命は1.5時間以上と信頼性に優れる。

[0063] しかしながら、本発明における組成範囲を逸脱する場合、例えばMnOの含有量が低過ぎる比較例1のコンデンサにおいては、CR積が低く、絶縁抵抗が不充分である。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の低過ぎる比較例3のコンデンサ、並びに、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ および $\text{Ho}_2\text{O}_3$ の合計含有量の低過ぎる比較例5のコンデンサは、静電容量温度依存性に問題を有する。BaOおよび $\text{SiO}_2$ の多過ぎる比較例8のコンデンサは、IR加速寿命が短く信頼性が低い。また、MnOの多過ぎる比較例2のコンデンサ、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の多過ぎる比較例4のコンデンサ、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ の多過ぎる比較例6のコンデンサ、および、BaOおよび $\text{SiO}_2$ が少な過ぎる比較例7のコンデンサについては、1350°C以下では適切に焼結できないために、適切な性能調査を行うことができなかつた。

## 請求の範囲

[1]  $\text{BaTiO}_3$  を100モル部、 $\text{MnO}$ を $x_1$ モル部、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を $x_2$ モル部、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ および／または $\text{Ho}_2\text{O}_3$ を $x_3$ モル部、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ からなる群より選択される酸化物を $x_4$ モル部、 $\text{SiO}_2$ および／または $\text{GeO}_2$ を $x_5$ モル部含み、 $0.5 \leq x_1 \leq 4.5$ 、 $0.05 \leq x_2 \leq 1.0$ 、 $x_1 + x_2 \leq 4.55$ 、 $0.25 \leq x_3 \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq x_4 \leq 6$ 、および $0.5 \leq x_5 \leq 6$ を満たす、誘電体磁器組成物。

[2] 更に、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を0.01～1.0モル部含む、請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

[3] 更に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および／または $\text{B}_2\text{O}_3$ を0.2～1.0モル部含む、請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

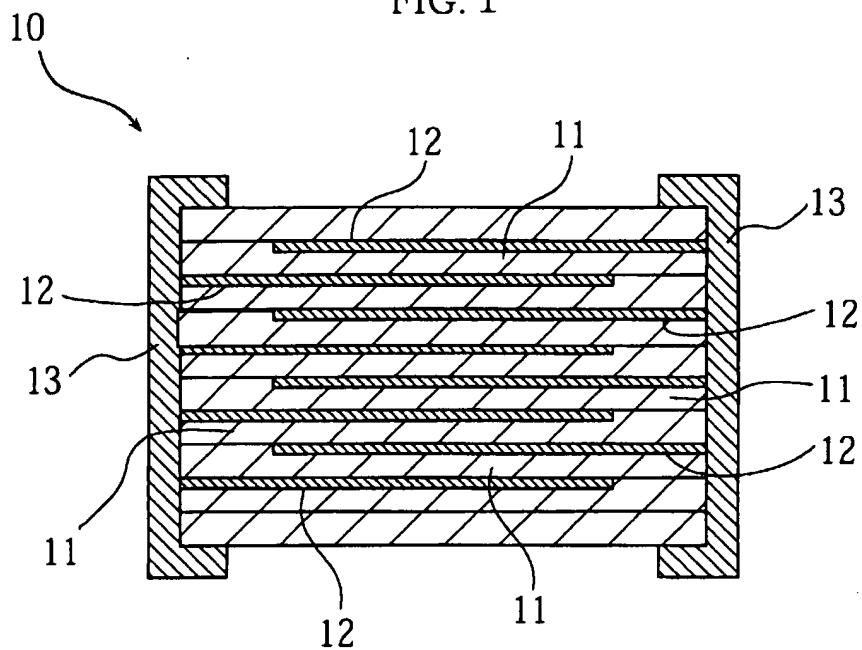
[4] 更に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および／または $\text{B}_2\text{O}_3$ を0.2～1.0モル部含む、請求項2に記載の誘電体磁器組成物。

[5] セラミック誘電体と電極とからなる積層構造、を有する積層型セラミックコンデンサであつて、  
前記セラミック誘電体は、請求項1～4のいずれか一つに記載の誘電体磁器組成物からなり、  
前記電極は、Ni、またはNiを含む合金からなる、積層型セラミックコンデンサ。

[6] 請求項1～4のいずれか一つに記載の誘電体磁器組成物よりなる部位を有する電子部品。

[図1]

FIG. 1



[図2]

FIG. 2

|        | MnO   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO+Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO   | CaO   | SrO   | SiO <sub>2</sub> | Ge <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|--------|-------|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 実施例 1  | 0.500 | 0.600                          | 1.100                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 2  | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 3  | 2.000 | 0.600                          | 2.600                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 4  | 3.900 | 0.600                          | 4.500                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 5  | 1.000 | 0.050                          | 1.025                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 6  | 1.000 | 0.450                          | 1.000                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 7  | 1.000 | 1.000                          | 2.000                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 8  | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.250                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 9  | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 10 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 1.500                         | -                              | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 11 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.500                         | 0.125                          | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 12 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.125                         | 0.500                          | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 13 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | -                             | 0.625                          | 2.000 | -     | -     | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 14 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 0.500 | -     | -     | 0.500            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 15 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 1.000 | -     | -     | 1.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 16 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 2.500 | -     | -     | 2.500            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 17 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 6.000 | -     | -     | 6.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 18 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | -     | 2.000 | -     | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 19 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | -     | -     | 2.000 | -                | 2.000                          | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 20 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 1.000 | 1.000 | -     | -                | 2.000                          | 0.025                         | 0.500                          | -                             |
| 実施例 21 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | -                              | 1.000 | -     | 1.000 | 2.000            | -                              | 0.025                         | 0.500                          | -                             |

[図3]

FIG. 3

|        | MnO   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO+Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO   | CaO   | SrO   | SiO <sub>2</sub> | Ge <sub>2</sub> C <sub>3</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|--------|-------|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 実施例 22 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000            | 0.025                          | 0.500                         | —                              | —                             |
| 実施例 23 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | 1.000 | 0.500 | 1.500            | 1.000                          | 0.025                         | 0.500                          | —                             |
| 実施例 24 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.010                         | 0.500                          | —                             |
| 実施例 25 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.500                         | 0.500                          | —                             |
| 実施例 26 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 1.000                         | 0.500                          | —                             |
| 実施例 27 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.025                         | 0.200                          | —                             |
| 実施例 28 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.025                         | 0.750                          | —                             |
| 実施例 29 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.025                         | 1.000                          | —                             |
| 実施例 30 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.025                         | —                              | 0.200                         |
| 実施例 31 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.025                         | —                              | 1.000                         |
| 実施例 32 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.025                         | 0.250                          | 0.250                         |
| 実施例 33 | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.025                         | 0.500                          | 0.500                         |
| 比較例 1  | 0.400 | 0.600                          | 1.000                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.025                         | 0.500                          | —                             |
| 比較例 2  | 5.400 | 0.600                          | 6.000                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.025                         | 0.500                          | —                             |
| 比較例 3  | 1.000 | 0.025                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.025                         | 0.500                          | —                             |
| 比較例 4  | 1.000 | 1.250                          | 2.250                              | 0.625                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.025                         | 0.500                          | —                             |
| 比較例 5  | 1.000 | 0.600                          | 2.250                              | 0.005                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.025                         | 0.500                          | —                             |
| 比較例 6  | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 1.750                         | —                              | 2.000 | —     | —     | 2.000            | —                              | 0.025                         | 0.500                          | —                             |
| 比較例 7  | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 0.250 | —     | —     | 0.250            | —                              | 0.025                         | 0.500                          | —                             |
| 比較例 8  | 1.000 | 0.600                          | 1.600                              | 0.625                         | —                              | 7.000 | —     | —     | 7.000            | —                              | 0.025                         | 0.500                          | —                             |

[図4]

4/5

FIG. 4

|        | 焼成温度<br>(°C) | 誘電率  | 誘電損失<br>$\tan \delta$ | CR積<br>(Ω・F) | 耐圧<br>(V/ $\mu$ m) | 容量の温度依存性 |       | DC-Bias 特性<br>(%) | 1R 加速寿命<br>(時間) |
|--------|--------------|------|-----------------------|--------------|--------------------|----------|-------|-------------------|-----------------|
|        |              |      |                       |              |                    | EIA-X7R  | JIS-B |                   |                 |
| 実施例 1  | 1350         | 3256 | 3.2                   | 2100         | 80                 | ○        | ○     | -23               | 2.3             |
| 実施例 2  | 1300         | 3432 | 3.4                   | 2450         | 95                 | ○        | ○     | -24               | 3.3             |
| 実施例 3  | 1300         | 3210 | 3.2                   | 2300         | 90                 | ○        | ○     | -23               | 2.1             |
| 実施例 4  | 1300         | 3020 | 3.0                   | 2050         | 85                 | ○        | ○     | -20               | 2.0             |
| 実施例 5  | 1300         | 3781 | 3.8                   | 2350         | 85                 | ○        | ○     | -28               | 2.5             |
| 実施例 6  | 1300         | 3800 | 3.8                   | 2430         | 95                 | ○        | ○     | -29               | 3.2             |
| 実施例 7  | 1300         | 3525 | 3.5                   | 2210         | 95                 | ○        | ○     | -25               | 2.4             |
| 実施例 8  | 1300         | 3690 | 3.7                   | 2200         | 85                 | ○        | ○     | -27               | 2.8             |
| 実施例 9  | 1300         | 3500 | 3.5                   | 2500         | 100                | ○        | ○     | -25               | 3.5             |
| 実施例 10 | 1350         | 3310 | 3.3                   | 2340         | 95                 | ○        | ○     | -24               | 3.2             |
| 実施例 11 | 1300         | 3400 | 3.4                   | 2650         | 95                 | ○        | ○     | -24               | 3.3             |
| 実施例 12 | 1300         | 3431 | 3.4                   | 2600         | 90                 | ○        | ○     | -25               | 3.2             |
| 実施例 13 | 1300         | 3422 | 3.5                   | 2625         | 100                | ○        | ○     | -25               | 3.4             |
| 実施例 14 | 1350         | 3642 | 3.7                   | 2250         | 85                 | ○        | ○     | -30               | 3.4             |
| 実施例 15 | 1300         | 3571 | 3.6                   | 2350         | 90                 | ○        | ○     | -27               | 3.3             |
| 実施例 16 | 1250         | 3350 | 3.3                   | 2400         | 85                 | ○        | ○     | -24               | 2.4             |
| 実施例 17 | 1250         | 3020 | 2.9                   | 2450         | 80                 | ○        | ○     | -22               | 1.5             |
| 実施例 18 | 1250         | 3420 | 3.4                   | 2500         | 95                 | ○        | ○     | -24               | 3.4             |
| 実施例 19 | 1250         | 3485 | 3.4                   | 2400         | 100                | ○        | ○     | -24               | 3.0             |
| 実施例 20 | 1250         | 3466 | 3.4                   | 2550         | 95                 | ○        | ○     | -24               | 3.2             |
| 実施例 21 | 1250         | 3431 | 3.4                   | 2450         | 95                 | ○        | ○     | -24               | 3.3             |

[図5]

FIG. 5

|        | 焼成温度<br>(°C) | 誘電率  | 誘電損失<br>$\tan \delta$ | C.R積<br>(Ω・F) | 耐圧<br>(V/ $\mu$ m) | 容量の温度依存性 |       | DC-Bias 特性<br>(%) | IR 加速寿命<br>(時間) |
|--------|--------------|------|-----------------------|---------------|--------------------|----------|-------|-------------------|-----------------|
|        |              |      |                       |               |                    | EIA-XTR  | JIS-B |                   |                 |
| 実施例 22 | 1250         | 3471 | 3.4                   | 3520          | 95                 | ○        | ○     | -24               | 3.4             |
| 実施例 23 | 1200         | 3355 | 3.3                   | 2460          | 90                 | ○        | ○     | -24               | 2.7             |
| 実施例 24 | 1300         | 3510 | 3.5                   | 2670          | 90                 | ○        | ○     | -25               | 3.2             |
| 実施例 25 | 1350         | 3311 | 3.3                   | 2210          | 85                 | ○        | ○     | -23               | 3.4             |
| 実施例 26 | 1350         | 3250 | 3.2                   | 2060          | 90                 | ○        | ○     | -23               | 3.0             |
| 実施例 27 | 1300         | 3313 | 2.8                   | 2400          | 90                 | ○        | ○     | -23               | 3.1             |
| 実施例 28 | 1300         | 3650 | 3.3                   | 2450          | 90                 | ○        | ○     | -27               | 2.5             |
| 実施例 29 | 1250         | 3850 | 3.7                   | 2300          | 85                 | ○        | ○     | -30               | 1.8             |
| 実施例 30 | 1250         | 3673 | 4.3                   | 2450          | 85                 | ○        | ○     | -26               | 2.8             |
| 実施例 31 | 1150         | 3514 | 3.7                   | 2350          | 95                 | ○        | ○     | -25               | 2.1             |
| 実施例 32 | 1200         | 3488 | 3.5                   | 2360          | 90                 | ○        | ○     | -25               | 2.5             |
| 実施例 33 | 1150         | 3615 | 3.7                   | 2410          | 90                 | ○        | ○     | -27               | 2.0             |
| 比較例 1  | 1350         | 3104 | 3.0                   | 1800          | 70                 | ○        | ○     | -22               | 1.5             |
| 比較例 2  | >1350        | -    | -                     | -             | -                  | -        | -     | -                 | -               |
| 比較例 3  | 1350         | 3652 | 3.6                   | 2300          | 80                 | ×        | ×     | -28               | 2.4             |
| 比較例 4  | >1350        | -    | -                     | -             | -                  | -        | -     | -                 | -               |
| 比較例 5  | 1300         | 4050 | 4.2                   | 1860          | 75                 | ×        | ×     | -33               | 0.9             |
| 比較例 6  | >1350        | -    | -                     | -             | -                  | -        | -     | -                 | -               |
| 比較例 7  | >1350        | -    | -                     | -             | -                  | -        | -     | -                 | -               |
| 比較例 8  | 1250         | 2650 | 2.5                   | 2550          | 80                 | ○        | ×     | -20               | 0.6             |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011550

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/468, H01B3/12, H01G4/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/42-35/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA, REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | JP 2000-103668 A (Murata Mfg. Co., Ltd.),<br>11 April, 2000 (11.04.00),<br>Claims; tables 1 to 10<br>& US 6346497 B1           | 1-6                   |
| X         | JP 2002-020166 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.),<br>23 January, 2002 (23.01.02),<br>Claims; tables 1(1) to 1(6)<br>& US 2002-16247 A1 | 1-6                   |
| A         | JP 2002-201065 A (Murata Mfg. Co., Ltd.),<br>16 July, 2002 (16.07.02),<br>Claims; table 1<br>& US 2002-72464 A1                | 1-6                   |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02. September, 2004 (02.09.04)Date of mailing of the international search report  
21 September, 2004 (21.09.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B 35/468, H01B 3/12, H01G 4/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B 35/42-35/50

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X               | JP 2000-103668 A (株式会社村田製作所) 200<br>0. 04. 11, 特許請求の範囲、【表1】-【表10】<br>&US 6346497 B1    | 1-6              |
| X               | JP 2002-020166 A (太陽誘電株式会社) 200<br>2. 01. 23, 特許請求の範囲、【表1①】-【表1⑥】<br>&US 2002-16247 A1 | 1-6              |
| A               | JP 2002-201065 A (株式会社村田製作所) 200<br>2. 07. 16, 特許請求の範囲、【表1】<br>&US 2002-72464 A1       | 1-6              |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

02. 09. 2004

## 国際調査報告の発送日

21. 9. 2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

武重 竜男

4T 9728

電話番号 03-3581-1101 内線 3463